



REC'D 01 AUG 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 28 381.8

Anmeldetag: 25. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Degussa Dental GmbH,
Hanau/DE

Bezeichnung: Opaleszierende Glaskeramik

IPC: C 03 C 10/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Degussa Dental GmbH
Rodenhäuser Chaussee 4

D-63457 Hanau

Beschreibung

5

Opaleszierende Glaskeramik

Die Erfindung bezieht sich auf eine opaleszierende Glaskeramik, insbesondere eine opaleszierende Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, umfassend zumindest die Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO sowie Me(IV)O_2 . Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung einer opaleszierenden Glaskeramik sowie auf die Verwendung einer solchen.

15 Opaleszierende Gläser sind beispielsweise aus der EP 0 622 342 B1 bekannt. In der EP 0 622 342 B1 wird ein opaleszierendes Glas auf der Basis von $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CeO}_2$ offenbart. Die dort angegebenen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) sind entweder viel zu hoch (Beispiele 5, 15, 26, 27 mit $\text{WAK} \geq 15, 1$) oder viel zu niedrig ($\text{WAK} \leq 10,8$). Um für die bevorzugte 20 Verwendung des Materials als Verblendkeramik für metallische Zahnrestaurationen in reiner Form einsetzbar zu sein. Für die Verblendung gängiger Legierungen ist ein Verschneiden mit weiteren Gläsern notwendig.

Außerdem haben Versuche ergeben, dass die aus EP 0 622 342 B1 bekannten Glaskeramiken zu trüb sind, so dass eine gute Ästhetik nicht gewährleistet ist. Insgesamt zeigen die aus EP 0 622 342 B1 bekannten opaleszierenden Glaskeramiken zu schwache und nur geringe brennstabile Opaleszenz, eine zu hohe Opazität und weisen keine Fluoreszenz auf.

Davon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, eine opaleszierende Glaskeramik, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Verfügung zu stellen, dass eine verbesserte Opaleszenz bei gleichzeitig verbesserter Transparenz, eine auf andere Materialien abgestimmte Brenntemperatur und Wärmedehnung sowie Fluoreszenz
5 aufweist.

Die Aufgabe wird erfundungsgemäß u. a. dadurch gelöst, dass die opaleszierende Glaskeramik ZrO_2 und TiO_2 frei oder im Wesentlichen von ZrO_2 und TiO_2 frei ist, dass die Glaskeramik einen $Me(II)O$ -Gehalt von weniger als in etwa 4 Gew.-% aufweist und dass der
10 $Me(IV)O_2$ -Gehalt in etwa 0,5 bis in etwa 3 Gew.% beträgt. In bevorzugter Weise ist vorgesehen, dass sich der $Me(IV)O_2$ – Gehalt aus in etwa 0 – 1 Gew.% CeO_2 und in etwa 0 –
2,5 Gew.% SnO_2 zusammensetzt.

15 Insbesondere beträgt der $Me(II)O$ -Gehalt vorzugsweise 2 – 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,5 – 3 Gew.-%.

Eine bevorzugte Zusammensetzung enthält die folgenden Komponenten:

Komponente	Gew. %
SiO_2	in etwa 55 – 62
Al_2O_3	in etwa 13 – 17
B_2O_3	in etwa 0 – 2
P_2O_5	in etwa 1,5 – 3
Li_2O	in etwa 0 – 2
Na_2O	in etwa 7 – 12
K_2O	in etwa 8 – 12
MgO	in etwa 0 – 2
CaO	in etwa 1 – 4
BaO	in etwa 0 – 2
Tb_2O_3	in etwa 0 – 3
$Me(IV)O_2$	in etwa 0,5 – 3

wobei die angegebene Menge Me(IV)O₂ aus 0 – 1 Gew.% CeO₂ und 0 – 2,5 Gew.% SnO₂ gebildet ist.

Eine weitere bevorzugte Glaskeramik zeichnet sich durch folgende Komponenten aus:

5

Komponente	Gew. %
SiO ₂	in etwa 57 - 59
Al ₂ O ₃	in etwa 14 – 15
B ₂ O ₃	in etwa 0 - 1
P ₂ O ₅	in etwa 2 – 2,5
Li ₂ O	in etwa 0 - 1
Na ₂ O	in etwa 9 - 11
K ₂ O	in etwa 9 - 11
CaO	in etwa 2 - 3
Tb ₂ O ₃	in etwa 0 – 2,5
SnO ₂	in etwa 1 - 2
CeO ₂	in etwa 0,1 – 0,5

Erfindungsgemäß wird eine verbesserte Opaleszenz durch Entmischungen der Gläser auf Grund von P₂O₅ – und SnO₂ – Gehalten erreicht. Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) der erfindungsgemäßen Keramik liegt im Bereich von 9,0 – 13,5 × 10⁻⁶/K und kann über den K₂O-Gehalt gesteuert werden.

10

15

Durch zusätzliches Einschmelzen von CeO₂ und/oder Tb₂O₃ kann erreicht werden, dass die Glaskeramik fluoresziert, eine für Dentalkeramik wünschenswerte Eigenschaft. Durch eine Kombination beider Oxide wird eine starke, neutrale Fluoreszenz erreicht.

20

Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die anwendungstechnisch Brenntemperatur der Keramik über den Anteil an B₂O₃, Li₂O und Na₂O gesteuert und den gewünschten Werten angepasst werden kann. Die anwendungstechnisch relevante Brenntemperatur der erfindungsgemäßen Keramiken liegt im Bereich von 870 bis 970 °C.

Insgesamt wird eine Glaskeramik zur Verfügung gestellt, die bezüglich ästhetischer Verblendkeramik sämtlichen Anforderungen genügt.

5 Ein Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Glaskeramik zeichnet sich durch folgende Verfahrensschritte aus:

- 1.) Einwaage der Komponenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6;
- 2.) Mischen des Gemenges vorzugsweise in einem Rhönradmischer;
- 10 3.) Schmelzen des Gemenges in einem vorzugsweise gasbeheizten Ofen wie Tropfriegelofen bei ca. 1500 °C;
- 4.) Abschrecken der aus dem Ofen heraustretenden Schmelze in einem Wasserbad und anschließendes Trocknen;
- 5.) kurzzeitiges Mahlen der so erhaltenen Fritte in einer Mühle (z.B. Kugelmühle);
- 15 6.) Temperiern der Fritte;
- 7.) Einfüllen der Fritte nach Trocknung in eine Mühle wie Kugelmühle und Mahlen mit vorzugsweise ca. 10000 Umdrehungen;
- 8.) Sieben der gemahlenen Fritte durch ein Sieb, wobei der Siebdurchgang das Endprodukt bildet.

20

Vorzugsweise wird das Temperiern der Fritte auf folgende Weise durchgeführt:

- a. Aufschichten der gemahlenen Fritte auf quarzbeschichtete Schamottplatten.
- b. Einstellen dieser Platten in einen auf ca. 960 °C aufgeheizten Ofen (z.B. Elektroofen),
- 25 c. Entnahme der Platten aus dem Ofen nach ca. 40 Minuten,
- d. Abschrecken der zusammengeschmolzenen Frittekuchen in einem Wasserbad.

Die gemahlene Fritte wird bevorzugt durch ein Sieb mit einer Maschenweite M im Bereich von $80 \mu\text{m} \leq M \leq 120 \mu\text{m}$ vorzugsweise $M = 100 \mu\text{m}$ gesiebt.

30

Im Unterschied zu der aus EP 0 622 342 B1 bekannten Glaskeramik kommt die erfundungsgemäße Glaskeramik ohne ZrO_2 und TiO_2 aus und der $\text{Me}(\text{II})\text{O}$ -Gehalt bleibt unter-

halb von 3 Gew.%. Durch Einschmelzung von CeO₂ und Tb₂O₃ hat die erfundungsgemäße Opalkeramik außerdem Fluoreszenz. Ferner kann die Brenntemperatur an den gewünschten Anwendungszweck angepasst werden. Durch gezielte Leucit-Kristallisation lässt sich bei der erfundungsgemäßen Keramik die Wärmedehnung so einstellen, das sie insbesondere zur Verblendung metallischer Gerüstwerkstoffe einsetzbar ist.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen, den diesen zu entnehmenden Merkmalen – für sich und/oder in Kombination-, sondern auch aus den der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmenden bevorzugten
10 Ausführungsbeispielen.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele erläutert, wobei die beispielhaften Ausführungen 1, 2, 8 bis 21 als bevorzugt und Beispiel Nr. 13 als besonders bevorzugt zu bezeichnen sind. Die Zusammensetzungen der Opalkeramik sind der Tabelle I auf den
15 Seiten 6 und 7 zu entnehmen.

Tabelle I. (Spalten 1 – 12)

Probe	I _{10.15}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Gewichts %													
SiO ₂	55,34	59,78	59,05	60,01	58,03	56,22	59,83	55,53	58,44	58,93	58,02	59,08	58,72
Al ₂ O ₃	16,09	14,52	14,63	16,45	15,91	16,83	16,4	14,71	14,23	14,44	14,34	14,48	14,78
B ₂ O ₃	0,22	0,44	0,44			1,09	1,07	2,23	0,44		1,1		
P ₂ O ₅	2,59	2,32	2,42	2,33	2,38	2,06	1,4	2,46	2,44	2,43	2,43	2,43	2,44
Li ₂ O					1,28	1,31	1,1	1,29	0,45				
Na ₂ O	9,08	9,36	9,3	4,44	6,39	5,91	6	9,97	9,84	10,01	10,01	10,04	9,13
K ₂ O	11,88	9,09	9,23	13,49	12,96	13,11	12,86	10	9,63	9,21	9,15	9,24	10,19
MgO													
CaO	2,6	2,97	2,95	0,09	1,3	1,91	0,09	2,88	2,98	2,97	2,97	2,97	2,97
BaO													
T _b 2O ₃													
SnO ₂	1,52	0,88	0,85	0,86	0,87			1,45	0,89	0,88	0,88	1,43	1,44
CeO ₂		1,1	1,06	0,86	0,87	1,07	0,33	1,11	1,1	1,1	1,1	0,33	0,33
ZrO ₂	1,9												
TiO ₂	0,3												
errechneter Wärmeschrumpfungskoeff. (Alpha x 10 ^{exp.-6/K)}													
	10,73	9,91	9,98	9,64	10,53	10,23	9,96	10,58	10,35	10,31	10,02	10,32	10,28
anwendungstechnisch relevante Brenntemperatur in °C													
Temperung der Glasfritte (Min. / °C)													
	60/950	30/950	30/950		30/950		30/950	30/890	30/930	30/960	30/940	60/950	40/960
gemessener WA _K													
	n.b.	n.b.	9,71		n.b.		17	n.b.	12,01	n.b.	n.b.	11,08	12,8
optische Werte													
L*	69,7	77,1	76,6		trüb		81,4	65,8	79,8	80,5	80,9	81	79
transp.													
b* tra-	26,5	31,6	32,8				9,4	27,4	25,6	29,3	34,9	30,3	32,9
b* ref.													

Tabelle I (Spalten 13 – 22)

Probe	13	13 Zr/Ti	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Gewichts %											
SiO ₂	58,48	58,48	57,19	58,97	58,1	57,19	57,67	57,86	57,86	58,22	58,22
Al ₂ O ₃	14,61	14,61	14,31	14,66	14,51	14,31	14,41	14,43	14,43	14,62	14,7
B ₂ O ₃											
P ₂ O ₅	2,44	2,44	2,44	2,04	2,85	2,44	2,44	2,44	2,44	2,46	2,51
Li ₂ O											0,67
Na ₂ O	9,9	9,9	9,85	9,91	9,88	9,85	9,86	9,87	9,87	9,19	9,21
K ₂ O	9,93	9,93	9,79	9,8	10,03	9,79	9,85	9,86	9,86	10,94	10,1
MgO											1,43
CaO	2,86	2,86	2,67	2,86	2,86	2,67	2,67	2,67	2,67	2,83	0,07
BaO											1,3
Tb ₂ O ₃											
SnO ₂	1,44		1,44	1,44	1,44	1,77	0,88	0,44	0,44	1,42	1,45
CeO ₂	0,33		0,33	0,33	0,33	0,33	0,22	0,44	0,44	0,88	0,33
ZrO ₂			1,22								
TiO ₂		0,55									
errechneter Wärmenusdehnuungskoeff. (Alpha x 10 ⁶ /K)											
	10,49	10,45	10,52	10,41	10,56	10,52	10,54	10,54	10,54	10,55	10,44
anwendungstechnisch relevante Brennkemperatur in °C											
	950	950	960	950	950	950	950	950	950	950	930
Temperatur der Glasfritte (Min. / °C)											
	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/940
gemessener WA K											
	12,6	10,59	11,6	11,24	11,08	10,53	n.b.	n.b.	12,34	13,23	n.b.
optische Werte											
L* transp.	80	78,9	80,3	83,3	78,1	82,6	79,5	80,2	75,2	76	71,3
b* tra.- b* ref.	32,9	33,6	27,6	24,4	36,1	28,5	32,5	31	33,2	33,8	15,2

Die Beispiele zeigen auch, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient der erfundungsgemäßen Glaskeramik steuerbar ist. So kann ein Wärmeausdehnungskoeffizient (im Folgenden WAK genannt) im Bereich von $9,0$ bis $13,5 \times 10^{-6}$ / K eingestellt werden. Im Vergleich zu den aus EP 0 622 342 B1 bekannten Keramiken, die entweder einen zu geringen (WAK $5 \leq 11 \times 10^{-6}$ / K) oder einen zu hohen ($\text{WAK} \geq 16 \times 10^{-6}$ / K) aufweisen, kann die erfundungsgemäße Glaskeramik in den im Dentalbereich besonders wichtigen WAK-Bereich von $12,0$ bis $13,0 \times 10^{-6}$ / K für Verblendkeramiken eingestellt werden.

10 Versuche haben gezeigt, dass der SnO_2 – und/oder CeO_2 – Gehalt geeignet ist, die Kristallisation geringer Mengen an Leucit anzuregen, die für die Anhebung des WAK notwendig ist.

15 Ein Vergleich der Probe 13 mit 1,44% SnO_2 mit einer Probe, in welcher entsprechend den Ansprüchen aus EP 0 622 342 B1 das SnO_2 durch ZrO_2 und TiO_2 ausgetauscht wurde (Probe „13 Zr/Ti“ in Tabelle), zeigt deutlich, dass bei letzterer Probe der WAK bei Annahme eines homogenen Glases ungefähr dem rechnerisch ermittelten Wert entspricht, was als Fehlen einer Leucit-Kristallisation gedeutet werden kann.

20 Die Beispiele zeigen, dass der WAK bei der erfundungsgemäßen Glaskeramik bei ausreichendem Al_2O_3 - Gehalt über den K_2O – Gehalt gesteuert werden kann. Diese Eigenschaft zeigen insbesondere die Beispiele 11 bis 14 und 21. Die Beispiele 15 und 16 zeigen, dass auch der P_2O_5 – Gehalt, der das Maß der Phasentrennung des Glases bestimmt, Einfluß hat.

25 Wie bereits erwähnt, kann durch zusätzliches Einschmelzen von CeO_2 und/oder Tb_2O_3 erreicht werden, dass die Glaskeramik fluoresziert. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Einschmelzung von lediglich CeO_2 zu schwach bläulicher Fluoreszenz und von Tb_2O_3 zu einer stärkeren, aber für natürliche Zähne untypisch gelben Fluoreszenz führt. Nur mit einer Kombination beider Oxide wird eine starke, neutrale Fluoreszenz erreicht, wie dies die Beispiele 17 bis 20 zeigen. Die Beispiele 19 und 20 sind für die Fluoreszenz optimal.

30 Die Brenntemperatur der Glaskeramik kann über den Anteil an B_2O_3 , Li_2O und Na_2O gesteuert und dem gewünschten Wert angepasst werden, wie dies die Proben 10 und 12 zei-

gen. Die anwendungstechnisch relevanten Brenntemperaturen der erfindungsgemäßen Glaskeramiken liegen im Bereich von 870 °C bis 970 °C.

Die Probe 13 hat sämtliche bevorzugten Eigenschaften. Die Brenntemperatur und der
5 WAK sind ideal und gleichzeitig sind die optischen Werte mit einer Transparenz von L*
(Transparenz) = 80 und einem Δb* = 32,9 sehr gut. Im Vergleich dazu hat die gemäß EP 0
622 342 B1 nachvollzogene Keramik (Ivo. 15), nur ein Δb* von 26,5 bei einer Transparenz
von L* (transp.) = 69,7.

10 Es ist zu erwähnen, dass die chemische Beständigkeit und Biegefestigkeit der dargestellten
Beispiele die Forderungen der maßgeblichen Normen für Dentalkeramiken (ISO 9693)
erfüllen.

15 Die beispielhaften Ausführungen 13, 15 und 16 zeigen den Einfluss des P₂O₅ – Gehaltes.
Beispiel 13 mit einem P₂O₅-Gehalt von 2,44 Gew.% wird als optimal angesehen, während
bei dem Beispiel 15 mit einem P₂O₅-Gehalt von 2,04 Gew.% die Transparenz auf Kosten
der Opaleszenz erhöht ist und bei Beispiel 16 mit einem P₂O₅-Gehalt von 2,85 Gew.% eine
erhöhte Opaleszenz bei verminderter Transparenz festzustellen ist.

20 Die Tabelle zeigt auch Ausführungen, nämlich die Beispiele 3,4,5,6, 7 und 22, deren Zu-
sammensetzungen außerhalb des beanspruchten Bereichs liegen. Dabei haben die Beispiele
3 bis 5 einen zu hohen K₂O–Gehalt und Beispiel Nr. 3 zusätzlich zu wenig CaO. Es hat
sich gezeigt, dass diese beispielhaften Ausführungen schon im ungetemperten Zustand –
vermutlich wegen zu starker Leucitkristallisation – zu trübe sind. Beispiel Nr. 6 ist trotz
25 hohem Leucitgehaltes zwar transparent, da es wegen eines P₂O₅–Gehalts von unter 1,5
Gew.% nur geringe Neigung zur Entmischung hat, ist ihre Opaleszenz aber zu gering. Bei
Beispiel Nr. 7 führt ein zu hoher B₂O₃-Gehalt zu einer zu starken Trübung und bei Beispiel
Nr. 22 wurde CaO durch MgO und BaO ersetzt, was zu einer verminderten Opaleszenz
führt.

30

Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken wurden gemäß folgendem Herstellungsverfahren
hergestellt:

1. Einwaage der Rohstoffe gemäß Angabe in Tabelle 1.
2. Mischen des Gemenges in einem Rhönradmischer.
3. Schmelzen des Gemenges in einem gasbeheizten Tropftiegelofen bei ca. 1500 °C.
- 5 4. Abschrecken der aus dem Ofen herauslaufenden Schmelze in einem Wasserbad.
- 5 5. Trocknen der Schmelze.
6. Kurzzeitige Mahlung der so erhaltenen Fritte in einer Kugelmühle.
7. Tempern der Fritte auf folgende Weise:
 - Aufschichten der gemahlenen Fritte auf quarzbeschichtete Schamottplatten
 - Einstellen dieser Platten in einen auf 960 °C aufgeheizten Elektroofen
 - Entnahme der Platten nach ca. 40 Minuten aus dem Ofen
 - Abschrecken des zusammengeschmolzenen Frittekuchen im Wasserbad
- 10 8. Einfüllen der Fritte nach Trocknung in die Kugelmühle und Mahlen mit vorzugsweise ca. 10000 Umdrehungen.
- 15 9. Sieben der gemahlenen Fritte durch ein Sieb mit vorzugsweise 100 µm Maschenweite.

Zur Messung von Opaleszenz und Transparenz der Opalkeramik ist anzumerken, dass 3 Gramm der pulversförmigen Opalkeramik in einer Presse zu einer Ronde verdichtet wurden und diese bei der Anwendungstemperatur wie im Beispiel 13 von 950 °C in einem zahn-technischen Vacumbrennofen zusammengesintert wurde. Diese so erhaltene Ronde hat eine Dicke von ca. 2,5 mm. Im Falle der Opaleszenz erscheinen diese Ronden bei Durchsicht orange-gelb, da vorrangig das nicht gestreute langwellige Licht ins Auge fällt. Bei Aufsicht gegen einen dunklen Hintergrund hingegen erscheint die Ronde bläulich, da in diesem Fall das stärker gestreute, kurzwellige Licht gesehen wird.

Dieses Phänomen lässt sich mit einem Spektralphotometer quantitativ bestimmen. Hierzu werden im Photometer beispielsweise der Firma Minolta (CM-3610d) die L*,a*,b*-Werte in Transmission und in Reflexion auf schwarzem Grund gemessen, wobei ein 2°-Beobachter und Normlicht D65 vorausgesetzt werden. Im L*,a*,b*-Farbsystem steht ein positiver b*-Wert für den Gelbanteil des Lichtes, ein negativer b*-Wert hingegen für seinen Blauanteil. Je höher der absolute Betrag, desto intensiver die Farbe.

Die opaleszierenden Ronden ergeben folglich bei Transmission positive- und bei Reflexion negative b^* -Werte. Je mehr die beiden b^* -Werte voneinander abweichen, desto stärker ist die Opaleszenz.

5

Der in Transmission gemessene L^* -Wert kann darüberhinaus als Maß für die Transparenz der Ronde verwendet werden.

Ästhetisch befriedigende Resultate bei Zahnrestaurierungen werden mit Opalkeramiken erreicht, deren Ronden ein Δb^* von mindestens 25 und L^* (transm.) von mindestens 75 aufweisen.

5 PatentansprücheOpaleszierende Glaskeramik

10

1. Opaleszierende Glaskeramik, insbesondere eine opaleszierende Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, umfassend zumindest die Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO sowie Me(IV)O_2 ,

15 durch gekennzeichnet,
dass die opaleszierende Keramik ZrO_2 und TiO_2 frei oder im Wesentlichen von ZrO_2 und TiO_2 frei ist, dass die Glaskeramik einen Me(II)O -Gehalt von weniger als in etwa 4 Gew.-% aufweist und dass der Me(IV)O_2 -Gehalt 0,5 bis 3 Gew.-% beträgt.

20 2. Opaleszierende Glaskeramik nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,
dass sich Me(IV)O_2 aus in etwa 0 – 1 Gew.-% CeO_2 und in etwa 0 – 2,5 Gew.-% SnO_2 zusammensetzt.

25 3. Opaleszierende Glaskeramik nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,
dass der Me(II)O -Gehalt vorzugsweise 2 – 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,5 – 3 Gew.-% beträgt.

30

4. Opaleszierende Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Glaskeramik folgende Komponenten enthält:

Komponente	Gew. %
SiO ₂	in etwa 55 – 62
Al ₂ O ₃	in etwa 13 – 17
B ₂ O ₃	in etwa 0 – 2
P ₂ O ₅	in etwa 1,5 – 3
Li ₂ O	in etwa 0 – 2
Na ₂ O	in etwa 7 – 12
K ₂ O	in etwa 8 – 12
MgO	in etwa 0 – 2
CaO	in etwa 1 – 4
BaO	in etwa 0 – 2
Tb ₂ O ₃	in etwa 0 – 3
Me(IV)O ₂	in etwa 0,5 – 3

5

wobei die angegebene Menge Me(IV)O₂ aus in etwa 0 – 1 Gew.% CeO₂
 und in etwa 0 – 2,5 Gew.% SnO₂ gebildet ist.

5. Opaleszierende Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Glaskeramik folgende Komponenten enthält:

Komponente	Gew.-%
SiO ₂	in etwa 57 - 59
Al ₂ O ₃	in etwa 14 – 15
B ₂ O ₃	in etwa 0 - 1
P ₂ O ₅	in etwa 2 – 2,5
Li ₂ O	in etwa 0 – 1

Na ₂ O	in etwa 9 – 11
K ₂ O	in etwa 9 – 11
CaO	in etwa 2 – 3
Tb ₂ O ₃	in etwa 0 – 2,5
SnO ₂	in etwa 1 – 2
CeO ₂	in etwa 0,1 – 0,5

6. Opaleszierende Glaskeramik nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
 durch gekennzeichnet,
 dass zur Erzielung einer fluoreszierender Eigenschaft CeO₂ und/oder Tb₂O₃ eingeschmolzen ist.
7. Opaleszierende Glaskeramik nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
 durch gekennzeichnet,
 dass die Glaskeramik einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) im Bereich von
 10 9,0 – 13,5 × 10⁻⁶/K aufweist.
8. Verfahren zur Herstellung einer opaleszierenden Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, insbesondere einer opaleszierenden Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, umfassend zumindest die Komponenten SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, Na₂O, K₂O, CaO sowie Me(IV)O₂,
 durch gekennzeichnet,
 dass das Verfahren folgende Verfahrensschritte aufweist
- 20 - Einwaage und Mischen der Komponenten mit einem Mischungsverhältnis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6;
- Schmelzen des Gemenges in einem Ofen;
- Abschrecken der aus dem Ofen heraustrtenden Schmelze in einem Wasserbad und anschließendes Trocknen;
- Mahlen der so erhaltenen Fritte in einer Mühle;
- 25 - Tempern der Fritte;

- Abfüllen der Fritte nach Trocknung in eine Mühle und Mahlen der Fritte;
- Sieben der gemahlenen Fritte durch ein Sieb, wobei der Siebdurchgang das Endprodukt bildet.

5

9. Verfahren nach Anspruch 8,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das Tempern der Fritte in folgender Weise durchgeführt wird:

10

- Aufschichten der gemahlenen Fritte auf quarzbeschichtete Schamottplatten,
- Einstellen dieser Platten in einen auf ca. 960 °C aufgeheizten Ofen wie Elektroofen,
- Entnahme der Platten aus dem Ofen nach ca. 40 Minuten,
- Abschrecken der zusammengeschmolzenen Frittekuchen in einem Wasserbad.

15

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Komponenten in einem Röhrradmischer gemischt werden

20

11. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das Gemenge in einem vorzugsweise gasbeheizten Tropfriegelofen geschmolzen wird.

25

12. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Fritte nach Trocknung in eine Kugelmühle abgefüllt und mit etwa 10000 Umdrehungen gemahlen wird.

13. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 12,
durch gekennzeichnet,
dass die gemahlene Fritte vorzugsweise durch ein Sieb mit einer Maschenweite M im
Bereich von $80 \mu\text{m} \leq M \leq 120 \mu\text{m}$ vorzugsweise $M = 100 \mu\text{m}$ gesiebt wird.
14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 13,
durch gekennzeichnet,
dass das Zusammensintern durch Erwärmen des Granulats auf 870 bis 970 °C bewirkt
wird.
15. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
durch gekennzeichnet,
dass der Wärmeausdehnungskoeffizient durch den K₂O-Gehalt eingestellt wird.
16. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
durch gekennzeichnet,
dass die Brenntemperatur der opaleszierenden Glaskeramik über Anteile von B₂O₃,
Li₂O und Na₂O gesteuert wird und vorzugsweise im Bereich von 870 bis 970 °C liegt.
17. Verwendung der opaleszierenden Glaskeramik nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial.
18. Verwendung nach Anspruch 17, wobei das opaleszierende Glas Bestandteil von Inlays, Onlays, Brücken oder Kronen ist.

5 **Zusammenfassung****Opaleszierende Glaskeramik**

10

Die Erfindung bezieht sich auf eine opaleszierende Glaskeramik, insbesondere eine opaleszierende Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, umfassend zumindest die Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO sowie Me(IV)O_2 . Um eine verbesserte Opaleszenz bei gleichzeitig verbesserter Transparenz sowie eine auf andere Materialien abgestimmte Brenntemperatur und Wärmedehnung sowie Fluoreszenz zu erreichen ist vorgesehen, dass die opaleszierende Keramik ZrO_2 und TiO_2 frei oder im Wesentlichen von ZrO_2 und TiO_2 frei ist, dass die Glaskeramik einen Me(II)O -Gehalt von weniger als in etwa 4 Gew.-% aufweist und dass der Me(IV)O_2 -Gehalt in etwa 0,5 bis 3 Gew.-% beträgt. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung der opaleszierenden Glaskeramik vorgeschlagen. Die Glaskeramik kann als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial verwendet werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.